DIE SÄURE-KATALYSIERTE HYDRATATION VON ACETALDEHYD

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
MARIE-LUISE AHRENS, geb. FORCHE
aus Hannover

Göttingen 1964

1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544314_0034

DIE SÄURE-KATALYSIERTE HYDRATATION VON ACETALDEHYD

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Marie-Luise AHRENS, geb. FORCHE
aus Hannover

Göttingen 1964

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

D 7

Referent: Prof. Dr. H. STREHLOW

Korreferent: Prof. Dr. W. JOST

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 2. 1965

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1962 bis September 1964 im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW durchgeführt.

Herrn Professor STREHLOW danke ich für die ständige Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. H. WENDT danke ich für eingehende Diskussionen und die Unterstützung bei der organisch-präparativen Arbeit.

Inhaltsübersicht

Seite

Einleitung..... 1

I. Kapitel..... 3

Grundlagen der kinetischen Auswertung von Kernresonanzspektren

II. Kapitel..... 9

Die Hydratation von Carbonylverbindungen

1) Thermodynamische Folgerungen.... 11

2) Kinetische Folgerungen..... 12

III. Kapitel..... 14

Experimentelles

1) Kernresonanz..... 14

2) Acetaldehydlösungen..... 14

3) Bestimmung der HAMMETT-Funktion. 15

IV. Kapitel..... 17

Messungen und Ergebnisse

Anhang..... 35

Kinetische Auswertung von Kernresonanzspektren bei mehr als zwei Reaktionspartnern

Zusammenfassung..... 44

Literatur..... 47

Einleitung.

Die genaue kinetische Untersuchung chemischer Reaktionen gestattet es häufig, detailliertere Angaben über den Gesamtmechanismus und die Teilschritte der Reaktion zu machen.

Die Entwicklung von Vorstellungen über den Mechanismus einer Reaktion aus kinetischen Daten erfordert aber in den meisten Fällen auch eine Untersuchung sehr rasch verlaufender Teilschritte. D.h. es müssen Reaktionen mit Halbwertszeiten von weniger als 10^{-3} sec gemessen werden.

Seit der Entwicklung von Verfahren, die es gestatten, auch Reaktionszeiten, die wesentlich unter 1 msec liegen, zu bestimmen, liegen bereits zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiet vor.

Zu den genannten Verfahren zur Verfolgung schneller chemischer Reaktionen zählen elektrochemische Methoden (1), Fluoreszenz-Löschung (2), Blitzlichtphotolyse (3), die chemischen Relaxationsverfahren (4), sowie die magnetische Kernresonanz (5). Ferner wären für den mittleren Zeitbereich (Halbwertszeiten 100 sec bis 1 msec) noch Strömungsverfahren und die stopped-flow Methode (6) zu nennen.

Breiteste Anwendung haben in den letzten Jahren die verschiedenen Verfahren der Relaxationsspektrometrie gefunden (4), daneben ist aber mit zunehmend verbesserten apparativen Möglichkeiten auch die Kernresonanzspektroskopie mehr und mehr zu einem wirkungsvollen Hilfsmittel bei kinetischen Untersuchungen geworden.

Diese Methode bietet den Vorteil, daß kinetische Information ohne Störung des chemischen Gleichgewichtszustandes zu gewinnen ist. Eine gewisse grundsätzliche Einschränkung der Anwendbarkeit ist darin zu sehen, daß der zugängliche Zeitbereich von den chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale abhängt und daß die zu untersuchende Substanz in relativ hoher Konzentration vorliegen muß.

Die Grundlagen der magnetischen Kernresonanz sind in der BLOCHschen Theorie enthalten (7). GUTOWSKY u. Mitarb. (5) sowie McCONNELL (8) modifizierten die von BLOCH aufgestellten Gleichungen unter Berücksichtigung der durch chemische Reaktionen verkürzten Aufenthaltsdauer der Kerne in einer bestimmten chemischen Umgebung und erhielten so erstmals Ausdrücke für reaktionsverbreiterte Kernresonanzsignale.

In der vorliegenden Arbeit wird dieses Verfahren erweitert und auf Kernresonanzspektren von wäßrigen Acetaldehyd-Lösungen angewandt. Die Untersuchungen an diesem System wurden im Rahmen der Aufklärung des Hydratationsverhaltens von Carbonylverbindungen vorgenommen und geben insbesondere Aufschluß über die säurekatalysierte Hydratation von Acetaldehyd.

I. Kapitel

Grundlagen der kinetischen Auswertung von Kernresonanz-Spektren

Wird eine Substanz A durch chemische Reaktion in C überführt, so verläuft im allgemeinen diese Reaktion über mehrere Teilschritte:

$$A \rightleftharpoons B_1 \rightleftharpoons \ldots \rightleftharpoons B_n \rightleftharpoons C \qquad (I.1)$$

Das Reaktionsschema (I.1) muß im allgemeinen Fall noch durch Parallelreaktionen, die zwischen beliebigen Partnern des Systems (I.1) ablaufen können, erweitert werden. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion

$$A \rightleftharpoons C$$

wird nicht selten nur von einer der Teilreaktionen bestimmt, jedenfalls ist es äußerst unwahrscheinlich, daß mehr als zwei Teilschritte des Gesamtmechanismus von wesentlichem Einfluß auf die Bruttogeschwindigkeit sind. Ferner ist allgemein vorauszusehen, daß die Intermediärprodukte B_i in kleiner Konzentration, verglichen mit A und C vorliegen.

Bezogen auf das Kernresonanzspektrum des Systems (I.1) bedeutet dieses, daß die B_i sämtlich nicht notwendig beobachtbar zu sein brauchen, an den A- und C-Signalen jedoch Veränderungen auftreten, die aber nicht dem einfachen Fall

$$A \rightleftharpoons C$$

entsprechen müssen.

Als stationäre Lösung der BLOCHschen Differentialgleichungen erhält man für die Kernresonanz-Spektrallinie in Absorption

die Formfunktion

$$v(\omega) = \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega_o - \omega)} \qquad (I.2)$$

wobei T_2 die Spin-Spin-Relaxationszeit und ω die Kreisfrequenz des Magnetisierungsvektors sind, $\omega = \omega_o$ ist die dem betrachteten Kern zukommende Resonanzfrequenz.

Der durch (I.2) dargestellte Kurvenverlauf ist vom allgemeinen Typ $\frac{1}{1 + x^2}$ und soll im folgenden als LORENTZ-Kurve bezeichnet werden. Die Halbwertsbreite $\Delta\omega_{1/2}$ eines solchen Signals ist gegeben durch

$$\Delta\omega_{1/2} = 2 \left|\omega_o - \omega_{1/2}\right|$$

wobei $\omega_{1/2}$ diejenige Frequenz ist, bei der $v = \frac{v_{max}}{2}$ ist.

Für die LORENTZ-Kurve (2) gilt

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{2}{T_2} \qquad (I.3)$$

Aus Gl. (I.3) ist ersichtlich, daß die Halbwertsbreite - eine leicht zugängliche Meßgröße - in denkbar einfacher Weise mit der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 verknüpft ist. Die Spin-Spin-Relaxationszeit ist ein Ausdruck für die Phasenbeziehung zwischen den rotierenden Elementarmomenten, deren Gesamtheit die makroskopische Magnetisierung der Probe bedingt. Wird nun - etwa durch chemische Veränderungen in der Probe - diese Phasenbeziehung rasch abgebaut, so muß sich das in erster Linie auf T_2 auswirken. Anders ausgedrückt: T_2, und damit die Linienbreite des Resonanzsignals, ist ein Maß für die Lebensdauer eines bebetrachteten Kerns in einem bestimmten Zustand.

Läuft beispielsweise eine bimolekulare Reaktion zwischen

den Partnern A, B, C nach der Umsatzformel

$$A + B \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftharpoons}} C \qquad (I.4)$$

mit endlicher Geschwindigkeit ab, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Form A in der Zeit dt ihren Zustand ändert - nämlich in C übergeht - gegeben durch $1/\tau_A \cdot dt$. Dabei ist τ_A die mittlere Lebensdauer für den Zustand A. Es gilt also

$$d[A] = -\frac{1}{\tau_A}[A]dt \qquad (I.5)$$

Das aus (I.4) gewonnene kinetische Gesetz lautet aber

$$\frac{d[A]}{dt} = -\vec{k}[A][B] + \overleftarrow{k}[C] \qquad (I.6)$$

Aus (I.5) und (I.6) zusammen folgt somit

$$1/\tau_A = \vec{k}[B] \qquad (I.7)$$

Ist die Reaktion (I.4) langsam, d.h. $\vec{k}$ sehr klein, so wird dementsprechend $1/\tau_A$ klein, τ_A ist groß. Der betrachtete Kern hat in seiner Umgebung also eine lange Lebensdauer, und es ist kein oder höchstens ein sehr geringer Einfluß auf die Linienbreite des Resonanzsignals zu erwarten. Man erhält dann ein Signal mit der "natürlichen" Linienbreite $\Delta\omega_{1/2} = \frac{2}{T_2}$.

Zur Berechnung der Linienform und damit der Halbwertsbreite für den Fall, daß $1/\tau$ nicht mehr neben $1/T_2$ vernachlässigt werden darf, führte McCONNELL (8) Terme in den Ansatz der BLOCHschen Gleichungen ein, die die reduzierte Lebensdauer der betrachteten Zustände berücksichtigen. Es ist dazu zweckmäßig, mit der komplexen Funktion

$$G = u + iv \qquad (I.8)$$

zu rechnen, wobei u das Dispersionssignal, v wie in Gl. (I.2) das Absorptionssignal bedeuten.

McCONNELL (8) betrachtet den einfachen Fall, wo sich ein Kern in nur zwei verschiedenen Umgebungen aufhalten kann, d.h. eine Reaktion vom Typ

$$A \rightleftharpoons B.$$

Das vollständige Gleichungssystem für den stationären Fall ($\frac{dG_i}{dt} = 0$) erhält dann unter Hinzunahme der Terme, die die endliche Lebensdauer beschreiben, folgende Gestalt:

$$\begin{aligned} \alpha_A G_A &= -i\omega_1 M_o\, p_A + \frac{G_B}{\tau_B} - \frac{G_A}{\tau_A} \\ \alpha_B G_B &= -i\omega_1 M_o\, p_B + \frac{G_A}{\tau_A} - \frac{G_B}{\tau_B} \end{aligned} \qquad \text{(I.9)}$$

Hierin wurde zur Abkürzung gesetzt:

$$\alpha_i = 1/T_2 - i(\omega_i - \omega),$$

ω_i ist die Kreisfrequenz des eingestrahlten Feldes, M_o die Gleichgewichtsmagnetisierung.

Der Imaginärteil der Summe $G = G_A + G_B$ stellt dann die allgemeine Formfunktion des Kernresonanzspektrums für die miteinander austauschenden Spezies A und B dar. In dem so erhaltenen Ausdruck für G treten τ_A und τ_B auf, und es ist sinnvoll, beide zusammenzufassen nach

$$\tau = \frac{\tau_A\, \tau_B}{\tau_A + \tau_B} \qquad \text{(I.10)}$$

Für die Praxis ist nämlich folgende Fallunterscheidung von großer Wichtigkeit:

a) $1/\tau < (\omega_A - \omega_B)$

b) $1/\tau \geq (\omega_A - \omega_B)$,

wobei $1/\tau > 1/T_2$ vorausgesetzt ist.

Fall a) führt auf getrennte Signale für A und B, die von der Form

$$v_i = \frac{pi\ T_i}{1 + T_i^2(\omega_i - \omega)^2} \qquad (I.11)$$

sind, also entsprechend (I.2) LORENTZ-Kurven darstellen. Die relative Intensität der Signale ist gegeben durch den Molenbruch der zugehörigen Spezies, die Linienbreite ist analog (I.3) gegeben durch

$$(\Delta\omega_{1/2})_i = \frac{2}{T_i}$$

wobei hier T_i aber im Gegensatz zu (I.2) nach

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_i} \qquad (I.12)$$

durch die Aufenthaltsdauer τ_i mit bestimmt wird.

Fall b) liefert für A und B zusammen ein einziges Signal, dessen Resonanzfrequenz nach Maßgabe der Molenbrüche von A und B gemittelt ist und dessen Linienbreite im wesentlichen gegeben ist durch

$$\Delta\omega_{1/2} \propto p_A^2\ p_B^2\ (\omega_A - \omega_B)^2\ (\tau_A + \tau_B) \qquad (I.13)$$

wobei auch hier noch die natürliche Linienbreite als additives Glied eingeht.

Die angeführten Ergebnisse wurden von GUTOWSKY u. Mitarb. bereits 1953 auf anderem Wege erhalten (5).

Zur kinetischen Auswertung eines Kernresonanzspektrums ist

also unbedingt die vorherige Prüfung, ob Fall a) oder Fall b) vorliegt, nötig. Im ersteren Fall nimmt die Linienbreite mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit zu, im zweiten wird die Linie schmaler. Da relative Konzentration und mittlere Lebensdauer einander proportional sind, kann für das einfache System von zwei Austauschpartnern Fall a) nur dann eintreten, wenn weder p_A noch p_B sehr klein sind und wenn außerdem natürlich die Forderung a) erfüllt ist.

II. Kapitel

Die Hydratation von Carbonylverbindungen

Den Carbonylverbindungen ist die Gruppierung >C = O, die sog. Carbonylgruppe, gemeinsam. Die Carbonylgruppe ist in der organischen Chemie als besonders reaktiv bekannt; Carbonylverbindungen neigen ganz allgemein zu Kondensation, Polymerisation und zur Addition elektrophiler wie auch nucleophiler Reagenzien an die C=O - Bindung. Diese hohe Reaktivität wird auf die starke Polarisation der Carbonylgruppe zurückgeführt, wobei der elektrophile Angriff am Sauerstoffatom einsetzt, der nucleophile jedoch am elektronenärmeren Kohlenstoffatom verläuft.

Seit langem ist bekannt, daß Carbonylverbindungen - Aldehyde, Ketone oder auch Ketosäuren - in wäßriger Lösung teilweise hydratisiert sind. Durch RAMAN-spektroskopische (9) wie auch durch Kernresonanzuntersuchungen (10) konnte die Struktur dieser Hydrate als gem - Diol eindeutig nachgewiesen werden.

Quantitativ bestenen jedoch große Unterschiede in der Hydratation der verschiedenen Carbonylverbindungen. So galten lange Zeit hindurch die äußerst stabilen Hydrate des Chlorals, Glyoxals und des Triketohydrindens als einzige Vertreter dieser Klasse. Inzwischen ist aber eindeutig gesichert, daß für alle Carbonylverbindungen in wäßriger Lösung das Gleichgewicht

$$R\,R'C{=}O + H_2O \rightleftharpoons RR'C(OH)_2$$

besteht, allerdings mit sehr verschiedenen Hydratationskonstanten K_H.

$$K_H = \frac{[RR'C(OH)_2]}{[RR'C=O]}$$

Zur umfassenden Übersicht über die Carbonyl-Hydratation ist es nötig, kinetische und thermodynamische Daten zu vergleichen und das Tatsachenmaterial beider Gebiete zu ordnen.

Obgleich die unten eingehend zu diskutierenden Untersuchungen der vorliegenden Arbeit sich auf ein spezielles System beschränken, scheint es nützlich, zunächst in kurzer Zusammenfassung einige allgemeine Gesichtspunkte zum Hydratationsverhalten der Carbonylverbindungen herauszuarbeiten. Dazu sollen die bisher in der Literatur zugänglichen thermodynamischen und kinetischen Daten herangezogen werden.

Grundsätzlich ist anzunehmen, daß Mechanismus und Ausmaß der Hydratation vom Einfluß folgender Faktoren abhängen:

1) Elektronegativität der Nachbargruppen

und

2) sterischer Aufbau des gesamten Moleküls.

Die Elektronegativität wird in zweierlei Weise zum Ausdruck kommen

a) durch verstärkte Polarisation der Carbonylgruppe unter Einfluß stark elektronegativer Nachbarn (Gruppen mit -I Effekt: C=O, COOH, COOR, CN, NO_2, Halogene)

b) durch die Möglichkeit solcher Gruppen, als Akzeptoren für intramolekulare Wasserstoffbrücken zu dienen, so daß durch die Ausbildung solcher H-Brücken das Hydrat stabilisiert wird.

Der sterische Aufbau der Substituenten wird wesentlich die Mög-

lichkeit beeinflussen, wie sich das Molekül in die Solvensstruktur einpaßt. Hieraus kann dann je nachdem die Bevorzugung des Hydrats oder der freien Carbonylform resultieren.

1. Thermodynamische Folgerungen.

Die Hydratationsenthalpie dürfte im wesentlichen die Differenz von Solvatationsenthalpie und Bindungsenergie des Wassers am Carbonyl-Kohlenstoff darstellen.

Deshalb werden alle die Carbonylverbindungen mit stark polarisierter C=O-Gruppe, d.h. diejenigen mit -I Substituenten größere negative Hydratationsenthalpien aufweisen als die mit vergleichsweise weniger elektronegativen Nachbargruppen. Dieser Einfluß mag den Unterschied der Hydratisierungsenthalpien von Chloral und Acetaldehyd bedingen (Chloral 14,0 kcal/mol; Acetaldehyd 5,7 kcal/mol). Dasselbe Verhalten ist beim Vergleich der Hydratationsenthalpien der Mesoxalsäure, ihrem Mono- bzw. Dianion und der Glyoxylsäure und ihrem Anion zu erwarten. Aus eigenen vorläufigen Messungen konnte für die Hydratationsgrade ein entsprechender Gang festgestellt werden, der bei annähernd gleichen Entropiewerten den obigen Folgerungen entspricht.

Der Entropieanteil der Hydratationskonstante wird kaum durch die Elektronegativität des Nachbarn beeinflußt werden, da für die Reaktionsentropie vor allem die Umorientierung der Solvensstruktur wichtig ist. Die von BELL angeführten Daten verschiedener Chloracetone (11) sowie die Werte von GRUEN und McTIGUE (12) für Aldehyde zeigen innerhalb der Gruppen daher auch kaum eine Abhängigkeit von der Elektronegativität der Substituenten.

Aus Festkörperuntersuchungen (13) ist die Ausbildung von intramolekularen H-Brücken z.B. beim Chloralhydrat bekannt. Ob dieser Sachverhalt sich aber auf die wäßrigen Lösungen von Carbonylhydraten übertragen läßt, scheint sehr ungewiß. Diese H-Brückenbildung sollte in erster Linie die Hydratationsentropie beeinflussen, da die Solvatation des bereits in sich abgesättigten Hydratmoleküls - im Gegensatz zu denjenigen Hydraten, deren gem-Diol Gruppen H-Brücken nur zum Solvens ausbilden können, - kein weiteres Wasser benötigt. Die Entropie sollte in diesem Fall also besonders niedrig sein. Bei den Chloracetonen könnten allenfalls Anhaltspunkte gegeben sein, während die Ergebnisse für Chloral in Lösung der Annahme intramolekularer H-Brücken widersprechen.

Ist die Carbonylgruppe einem großen aliphatischen Rest benachbart, so wird die Solvatation insgesamt erschwert, und zwar sowohl für das Hydrat als auch für die freie Carbonylform. Es soll jedoch Gegenstand künftiger Untersuchungen sein, den Einfluß sog. hydrophober Bindungen zu prüfen. Generell ist jedenfalls ein Unterschied im Ausmaß der Hydratation zwischen Ketonen und Aldehyden festzustellen, der wahrscheinlich wesentlich sterisch begründet ist.

2. Kinetische Folgerungen.

Wie die thermodynamischen Größen sollte auch die Hydratationskinetik von den oben angeführten Faktoren beeinflußt werden. Nach den bisher angestellten kinetischen Untersuchungen an Carbonylverbindungen (14, 15, 16, 17, 18, 19) ist anzunehmen,

daß bei allen Verbindungstypen Säure- sowie Basenkatalyse auftritt. Ferner ist als sehr wahrscheinlich anzusehen, daß sowohl die unkatalysierte als auch die säure-katalysierte Hydratation durch -I Substituenten beschleunigt werden, die Dehydratation dementsprechend verlangsamt. Für die Basenkatalyse gilt das Umgekehrte.

Da hiermit jedoch zunächst nur etwas über die Gesamtreaktion ausgesagt ist, bleibt offen, wie weit der detaillierte Mechanismus von den Substituenten beeinflußt wird. Nach unseren Untersuchungen an Acetaldehyd ist z.B. für die säure-katalysierte Hydratation die Protonierung des freien Aldehyds ein maßgeblicher Zwischenschritt. Die Geschwindigkeit dieser Teilreaktion muß aber stark abhängig sein von der Acidität der protonierten Carbonylverbindung und damit auch von allen Faktoren, die diesen p_K-Wert verändern können

Nach dieser knappen Darstellung des größeren Zusammenhanges, im Rahmen dessen die säure-katalysierte Hydratation des Acetaldehyds untersucht wurde, sollen in den folgenden Kapiteln nun die spezielleren Messungen und Ergebnisse diskutiert werden.

III. Kapitel

Experimentelles

1. Kernresonanz.

Die Kernresonanzspektren wurden bei 56,4 MHz mit einem Kernresonanzapparat der Firma Varian Ass., Palo Alto, Calif., vom Typ HR-60 aufgenommen. Alle Frequenzbestimmungen wurden über die anfangs mit der Seitenbandmethode festgestellte Aufspaltung der Hydratmultipletts ($J = 5.2$ Hz) vorgenommen. Die Temperatur betrug $(23 \pm 1)^{\circ}C$.

Zur Messung der natürlichen Linienbreite $1/T_2$ wurde nach je fünf aufeinander folgenden Aufnahmen an einer Aldehyd-Probe das Signal einer Probe aus reinem, O_2-freiem Wasser schnell durchfahren. Aus der "wiggle"-Abkling-Kurve wurden die $1/T_2$-Werte ermittelt.

2. Acetaldehyd-Lösungen.

Die Acetaldehyd-Lösungen wurden aus frisch destilliertem Acetaldehyd hergestellt, der durch Erhitzen unter Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4, konz., aus Paraldehyd gewonnen wurde. Der reine Aldehyd ist nach der Destillation nur etwa eine Stunde unter Kühlung beständig. Daher wurde nur frisch destillierter Aldehyd zum Ansetzen der Lösungen verwendet.

Es wurden jeweils 10 ml einer Lösung von x Vol.% Acetaldehyd der HCl-Konzentration $m \cdot \frac{c}{10}$ angesetzt. Dazu wurde eine Mischung bereitet aus

$\frac{x}{10}$ ml Aldehyd + $m \frac{c}{100}$ ml HCl d. Konz. c + $\left(10 - \frac{1}{10}(x + m)\right)$ ml H_2O.

Da bei der Mischung eine Volumenkontraktion auftritt, muß die so angesetzte Lösung aufgefüllt werden auf volle 10 ml mit einem Gemisch von

$$\frac{x}{10} \text{ ml Aldehyd} + \left(10 - \frac{x}{10}\right) \text{ ml } H_2O.$$

Umrechnung mit Hilfe der Dichte und dem Molekulargewicht von Acetaldehyd und Wasser ergibt dann die Konzentration an Aldehyd in mol %:

$$c_{Ald.} \text{ mol \%} = \frac{18 \cdot 10^2 \cdot x \cdot d}{18 \cdot x \cdot d + (100-x)\, M}$$

d = Dichte Aldehyd = 0.8

M = Molekulargewicht Ald. = 44

3. Bestimmung der HAMMETT-Funktion.

Die HAMMETT-Funktion H_0 wurde für n/10 und n/100 HCl in wäßriger Acetaldehyd-Lösung bestimmt (Abb. 1)

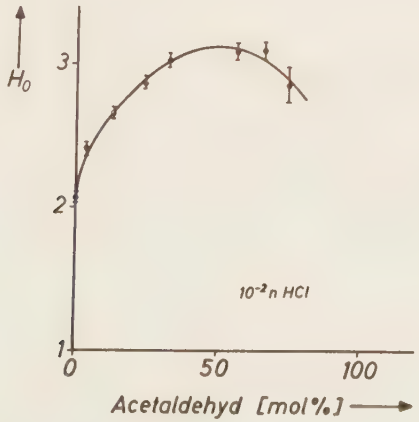

Abb. 1: HAMMETT-Funktion H_0 für 10^{-2} n HCl in Abhängigkeit vom Aldehydgehalt der Lösung.

Die Messungen wurden bei (23 ± 1)°C spektroskopisch durchgeführt mit einem Beckman-Spektralphotometer DK-2. Als HAMMETT-Indikator wurde 4-Dimethyl-Aminoazobenzol (Dimethylgelb) verwandt.

Das käufliche Produkt wurde aus heißem Äthanol umkristallisiert; Schmp.: 115°C. Der p_K-Wert des Dimethylgelb wurde in wäßriger Lösung bestimmt zu $p_K = 3,19$. Die Verschiebung des p_K-Wertes in den verschieden zusammengesetzten Aldehydgemischen wurde jeweils durch Aufnahme einer vollständigen Titrationskurve erhalten.

In Lösungen von Carbonylverbindungen ist die Verwendung von Indikatoren mit freien Aminogruppen (z.B. p-Nitranilin als gebräuchlicher HAMMETT-Indikator) unmöglich, da aus Carbonylverbindung und Amin sofort SCHIFFsche Basen gebildet werden. Deshalb wurde zunächst das p-Nitro-Dimethylanilin hergestellt und dessen Schmelzpunkt (163°C), sowie seine Löslichkeit in Wasser bestimmt. Die Messung des p_K-Wertes ergab jedoch einen zu niedrigen Wert ($p_K = 0,77$), so daß zur Bestimmung der H_o-Funktion eine sehr hohe Säurekonzentration nötig gewesen wäre. Das ist aber in Acetaldehyd-Lösungen möglichst zu vermeiden, da der Aldehyd sonst leicht während der Messung polymerisiert.

IV. Kapitel

Messungen und Ergebnisse

Das Protonenresonanzspektrum von reinem Acetaldehyd (Abb. 2) zeigt für die äquivalenten Methylprotonen (CH_3) und das Aldehydproton (-CHO) sehr unterschiedliche chemische Verschiebungen.

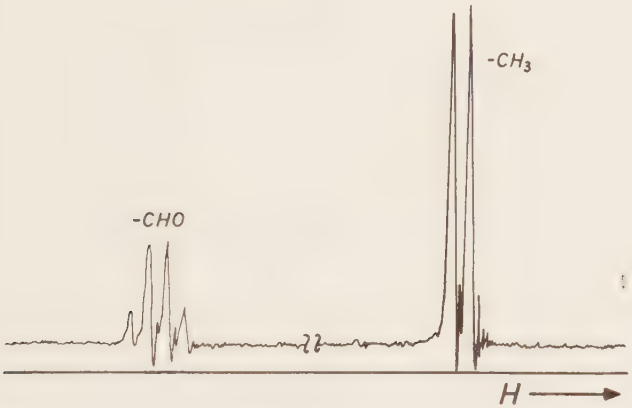

Abb. 2: Kernresonanz-Spektrum von reinem Acetaldehyd
$(\omega_{CHO} - \omega_{CH_3}) = 7.53$ ppm

Diese für Protonenspektren außerordentlich große Verschiebungsdifferenz (452 Hz $\hat{=}$ 7.53 ppm) ist charakteristisch für Aldehyde, bei denen das der Carbonylgruppe direkt benachbarte Proton nur schwach abgeschirmt ist. Die Multiplettstruktur der beiden Signale ist auf einfache elektronen-gekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung zurückzuführen, Aufspaltungen höherer Ordnung sind wegen des besonders großen Verhältnisses der chemischen Verschiebung

$\Delta\omega$ = 452 Hz zur Kopplungskonstante J = 2.85 Hz nicht zu beobachten.

Abb. 3 zeigt eine Mischung von Acetaldehyd mit Wasser, ungefähr im Verhältnis 1:1

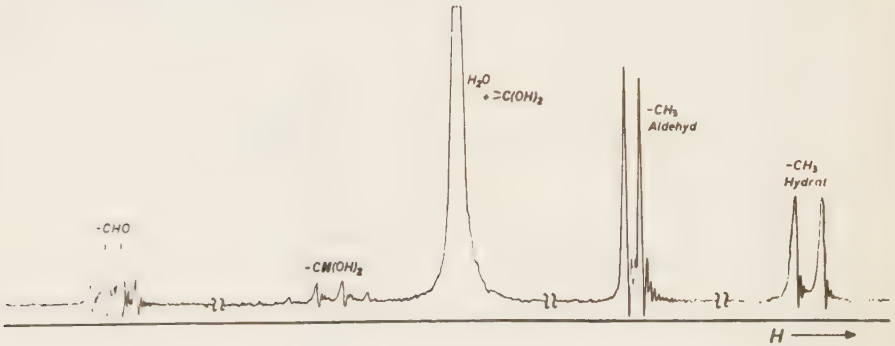

Abb. 3: Kernresonanz-Spektrum von Acetaldehyd in wäßriger Lösung. Mischungsverhältnis etwa 1 : 1. (Hydrat: $\omega_{CHO} - \omega_{CH_3}$ = 3.84 ppm)

Nach dem oben Besprochenen liegt in dieserLösung im Gleichgewicht mit dem freien Aldehyd das Aldehydhydrat vor:

$$CH_3CHO + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH(OH)_2 \qquad (IV.1)$$

Wie mehrfach in der Literatur belegt (11,12) ist die Hydratationskonstante des Acetaldehyds von der Größenordnung eins.

$$K_H = \frac{[CH_3CH(OH)_2]}{[CH_2CHO][H_2O]} \approx 1$$

Das Spektrum (Abb. 3) zeigt daher freien Aldehyd und Hydrat

in etwa gleichen Konzentrationen nebeneinander. Die chemische Verschiebung zwischen Aldehydproton und Methylproton für das Hydrat ist wesentlich kleiner als für den freien Aldehyd ($\Delta\omega$ = 230 Hz = 3.84 ppm), außerdem sind beide Signale gegenüber den entsprechenden des freien Aldehyds zu höheren Feldern verschoben. In dieser positiveren Verschiebung kommt der wesentlich andere Bindungscharakter des Hydratmoleküls zum Ausdruck. Durch Aufrichtung der Doppelbindung geht der polarisierende Einfluß der Carbonylgruppe verloren, und die Abschirmung der Protonen durch die umgebende Elektronenhülle nimmt stark zu. Besonders stark macht sich dieser Einfluß auf das Aldehydproton selbst bemerkbar, während die weiter entfernte Methylgruppe nur noch in geringem Ausmaß davon betroffen wird.

Abb. 4 gibt Acetaldehyd-Spektren in wäßriger HCl-Lösung wieder. Auf diesen Abbildungen ist deutlich zu erkennen, daß bei Zugabe von Salzsäure Linienverbreiterungen auftreten. Die Linien des freien Aldehyds sind unter diesen Umständen in jedem Fall verbreitert, so daß ihre Multiplettstruktur nur noch andeutungsweise oder gar nicht mehr aufgelöst wird. Die Hydratlinien zeigen entsprechend starke Verbreiterungen nur bei relativ niedriger Aldehydkonzentration, während man mit steigendem Aldehydgehalt zunehmend schärfer aufgelöste Multipletts erhält. Die Verbreiterung der Linien des freien Aldehyds hängt von der HCl-Konzentration in der Weise ab, daß die Linien mit steigender Säurekonzentration breiter werden.

Dieser Befund deutet darauf hin, daß die genannten Verbreiterungen auf eine säure-katalysierte, reversible Reaktion

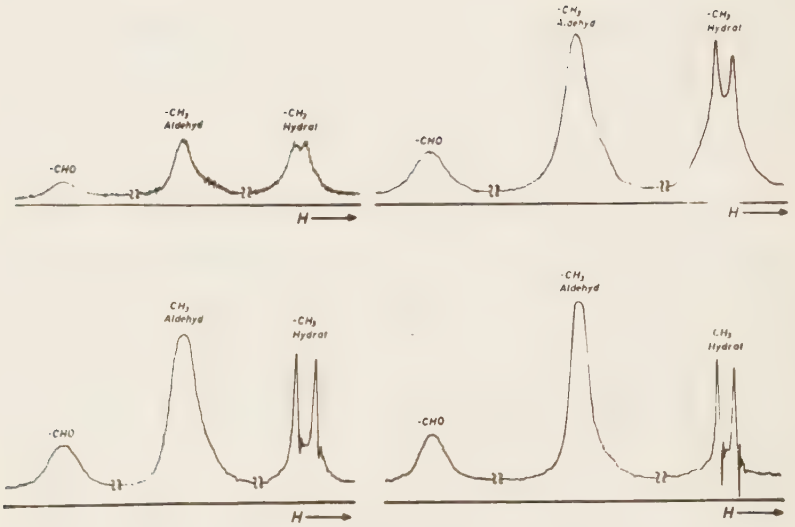

Abb. 4: Kernresonanz-Spektren von Acetaldehyd in wäßriger $5 \cdot 10^{-2}$ HCl-Lösung.
a) 5 Vol % Aldehyd b) 50 Vol % Aldehyd
c) 65 Vol % Aldehyd d) 80 Vol % Aldehyd

des Acetaldehyds zurückzuführen sind, und daß es sich ferner um den Fall handelt, in dem die Linienbreite proportional der reziproken Lebensdauer ist. Durch welche Reaktion die Lebensdauer des Aldehyds bestimmt wird, bleibt zunächst noch offen, es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß es sich um die Hydratationsreak-

tion handelt.

Eine vollkommen analog bereitete Lösung mit $HClO_4$-Zusatz anstelle von HCl führte zu denselben Ergebnissen. Dieser Versuch beweist, daß eine zunächst möglich erscheinende 1,1-Chlorhydrinbildung keine Rolle spielt.

$$CH_3CHO + HCl \rightleftarrows CH_3CH(OH)Cl$$

In einem weiteren Experiment wurde die säure-katalysierte Enolisierung nach

$$CH_3CHO \rightleftarrows CH_2{=}CHOH \qquad (IV.2)$$

als mögliche Ursache der Verbreitung des Aldehydmultipletts ausgeschlossen. Anstelle von HCl in H_2O wurde die Lösung mit DCl in D_2O angesetzt. Wegen der Beteiligung eines Protons aus der Lösung an der Reaktion (IV.2) muß ein Teil der Aldehydprotonen gegen Deuteronen ausgetauscht werden. Eine entsprechende Veränderung des Spektrums wurde erst nach ca. 24 Std. beobachtet, woraus geschlossen werden muß, daß die Enolisierungsgeschwindigkeit um Größenordnungen unter derjenigen liegt, die die Reaktionsverbreiterung an den Spektrallinien bewirkt.

Darüber hinaus kann aus diesem Versuch allgemeiner gefolgert werden, daß die beobachtete Reaktion sämtliche C-H-Bindungen unberührt läßt, so daß also gleichzeitig reversible Polymerisationsvorgänge wie die Aldolkondensation ausgeschlossen werden.

Polymerisationsreaktionen, die zu höher polymeren Produkten führen, sowie die Bildung von Paraldehyd kommen sowieso nicht in Betracht, da diese Reaktionen weitgehend irreversibel

verlaufen.

Nach diesen Voruntersuchungen gilt nun die Vermutung als gesichert, daß die beobachteten kinetischen Vorgänge mit der Hydratbildung zusammenhängen.

Mit der einfachen Hydratation allein ist jedoch die Beobachtung nicht zu erklären, daß bei hohem Aldehydgehalt die Beziehung

$$\frac{p_{Ald.}}{p_{Hyd.}} = \frac{\tau_{Hyd.}}{\tau_{Ald.}}$$

nicht mehr erfüllt ist. Bei hoher Aldehydkonzentration ist die Aldehydlinie zwar noch verbreitert, die Linien des Hydrats sind aber scharf. Diese Tatsache macht deutlich, daß außer der Hydratation eine Parallelreaktion abläuft, an der der freie Aldehyd beteiligt sein muß.

Da Chlorhydrinbildung, Enolisierung und Polymerisation nicht in Frage kommen, kann angenommen werden, daß es sich hier um die Bildung des Hemihydrats $(CH_3CHOH)_2O$ handelt. Ein entsprechendes Hemihydrat ist vom Monochloracetaldehyd sowie vom Formaldehyd bekannt (20, 21). Für die Existenz dieser Form auch beim Acetaldehyd sprechen Untersuchungen von LAUDER (22).

Somit ist die für die Verbreiterung verantwortliche Reaktion zu beschreiben durch:

$$CH_3CHO + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3CHOH^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH(OH)_2H^+ \rightleftharpoons CH_3CH(OH)_2 + H^+ \qquad \text{(IV.3a)}$$

und

$$CH_3CHO + CH_3CH(OH)_2H^+ \rightleftharpoons CH_3CHOH^+ + CH_3CH(OH)_2 \rightleftharpoons (CH_3CHOH)_2O + H^+ \qquad \text{(IV.3b)}$$

Da Acetaldehyd eine außerordentlich schwache Base ist, liegt die protonierte Form in sehr geringer Konzentration vor, während das Hydrat vergleichsweise sehr viel basischer ist, und die Konzentration an $CH_3CH(OH)_2H^+$ ist dementsprechend höher. Die protonierten Formen von Aldehyd und Aldehyd-Hydrat sind in bezug auf die Gesamtreaktion als Übergangszustände anzusehen.

Assoziations- bzw. Dissoziationsgeschwindigkeit des protonierten Hydrats können nach folgender Überlegung abgeschätzt werden: Da die Struktur eines gem-Diols der von Alkoholen vergleichbar ist, darf geschlossen werden, daß die Acidität des protonierten gem-Diols vergleichbar ist der eines protonierten Alkohols. Derartige p_K-Werte wurden mehrfach bestimmt (23, 24), und sie liegen für aliphatische Alkohole gewöhnlich in der Nähe von $p_{K_{BH^+}} = -2$.

Nach der von EIGEN erweiterten BRÖNSTEDTschen Theorie (25) ist die Geschwindigkeitskonstante einer Protonierungsreaktion aus der p_K-Differenz von Donator und Akzeptor berechenbar. Bei der betrachteten Reaktion gilt nach obigen Voraussetzungen:

$$p_{K_{Diol}} - p_{K_{H_3O^+}} \approx p_{K_{Alkohol}} - p_{K_{H_3O^+}} \approx 0$$

$$\text{mit } p_{K_{H_3O^+}} = -1.7 .$$

Ein derart kleiner Wert für die p_K-Differenz bedingt aber eine Geschwindigkeitskonstante von 10^9 bis 10^{10} M^{-1} sec^{-1}.

Damit ist die Reaktion zwischen Hydrat und protoniertem Hydrat in beiden Richtungen schnell. Die Reaktion (IV.3a) kann also schematisch in der abgekürzten Schreibweise (IV.4) dargestellt werden: $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ (IV.4)

In Lösungen mit höherem Aldehydgehalt bestimmt in zunehmendem Maße der Mechanismus (IV.3b) den Ablauf der Gesamtreaktion. Das Reaktionsschema (IV.3b) sei durch

$$A + C \rightleftharpoons D \qquad \text{(IV.5)}$$

abgekürzt, entsprechend den Bezeichnungen im Anhang.

Welche Geschwindigkeitskonstante wird nun durch $\Delta\omega_{1/2} = 1/\tau_A$ gemessen?

In dem Gültigkeitsbereich von (IV.4) ist nach den Ergebnissen der Berechnungen aus dem Anhang

$$\frac{1}{\tau_{Ald}} = \frac{1}{\tau_{AC}} = \frac{1}{\tau_A} \cdot \frac{\tau_B}{\tau_{BC}} = k_{AB} \frac{k_{BC}}{k_{AB} + k_{BC}} = k_{AC}.$$

Die gesamte an der Aldehydlinie gemessene Verbreiterung resultiert aber aus den Parallelreaktionen (IV.4) und (IV.5), so daß gilt

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_{AC}} + \frac{1}{\tau_{AD}} \qquad \text{(IV.6)}$$

In Tabelle I sind Werte $k_i[H^+] = 1/\tau_i$ für verschiedene Acetaldehydkonzentrationen zusammengefaßt.

Tabelle I

mol-% Acetaldehyd	1.45	24.3	37.7	56.9
HAMMETT-Funktion H_o in 0.01n HCl	2.15	2.88	3.08	3.10
$k_A \left[M^{-1}s^{-1}\right]$	480 ± 50	480 ± 50	330 ± 35	330 ± 35
$k_{AC} \left[M^{-1}s^{-1}\right]$	~ 400	~ 240	≤ 30	≤ 3
$k_{AD} \left[M^{-1}s^{-1}\right]$	≤ 80	~ 240	~ 300	~ 330

Aus der Bestimmung von $1/\tau_A$ allein ist also kein Aufschluß darüber zu erhalten, welches der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in dem Gesamtmechanismus ist. Folgende Überlegungen geben aber Anhaltspunkte dafür, daß die Protonierung des Aldehyds allein oder doch weitgehend geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die HAMMETT-Funktion H_o steigt in Acetaldehyd-Wasser Mischungen bei gleichbleibender HCl-Konzentration um mehr als eine Einheit zwischen 0 und 60 mol % Aldehyd. Die Konstante k_A nimmt über denselben Bereich aber nur um ca. 40 % ab. Aus diesem Verhalten darf geschlossen werden, daß der Schritt $A \rightleftharpoons B$ nicht als vorgelagertes Gleichgewicht bei den Reaktionen (IV.3a) bzw. (IV.3b) anzusehen ist.

Die Dissoziation des protonierten Aldehyds sollte wegen der hohen Acidität dieser Spezies diffusionsbestimmt sein. Damit läßt sich ihre Geschwindigkeitskonstante nach EIGEN (26) abschätzen:

$$k_{Diss} = \frac{3(D_A + D_{H_3O^+})}{a^2} \qquad (IV.7)$$

wobei $(D_A + D_{H_3O^+}) = 1.5 \cdot 10^{-4}\ cm^2\ sec^{-1}$ gesetzt wird und aus den Ionenbeweglichkeiten in Wasser abgeleitet wird. Der "Reaktionsabstand" a kann zu etwa 10 Å angenommen werden. Dann ist

$$k_{Diss} \approx k_{AB} \approx 4.5 \cdot 10^{10}\ sec^{-1}.$$

Wird nun für die Protonierung des Aldehyds, analog zu der obigen Abschätzung über die Protonierung des Hydrats, die p_K-Differenz zwischen Akzeptor und Donator berechnet, so folgt eine Abschätzung für die Assoziationsgeschwindigkeit. Dazu wird

angenommen, daß der p_K-Wert des protonierten Acetaldehyds entsprechenden p_K-Werten anderer Carbonylverbindungen vergleichbar ist. Eine direkte Bestimmung des $p_{K_{BH^+}}$ von Acetaldehyd erscheint unmöglich, da die sofortige Polymerisation des Aldehyds in stark saurem Medium jede Messung verfälschen würde. Nach Messungen von CAMPBELL und EDWARD (27) hat die protonierte Form des Acetons den Wert $p_K = -7$. Für Acetaldehyd kann ein ähnlicher, vielleicht noch größerer negativer Wert erwartet werden. Es gilt also

$$p_{K_{CH_3CHOH^+}} - p_{K_{H_3O^+}} \approx 6.$$

Es sei nun zunächst noch die Möglichkeit berücksichtigt, daß auch der Wassereintritt, oder allgemeiner der Schritt B → C, mit geschwindigkeitsbestimmend sein kann, indem gesetzt wird

$$k_{AB} = (1 + \gamma)\,\frac{1}{\tau_{AC}} \qquad \text{mit} \quad \gamma \leq 1.$$

Dann gilt für die Dissoziationskonstante des protonierten Aldehyds

$$K = \frac{[CH_3CHO][H_3O^+]}{[CH_3CHOH^+]} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}} = \frac{k_{BA}}{(1+\gamma)k_{AC}} \approx 10^8$$

und somit

$$(1+\gamma)k_{AC} \approx \frac{4.5 \cdot 10^{10}}{10^8} = 4.5 \cdot 10^2\ M^{-1}\ sec^{-1}$$

Der Vergleich mit dem experimentellen Ergebnis zeigt aber, daß mindestens in verdünnter Aldehyd-Lösung dann ungefähr gilt

$$k_{AB} = 1/\tau_{AC}.$$

Das bedeutet aber, unabhängig von der obigen Überlegung über die Abhängigkeit von der HAMMETT-Funktion und die daraus gezogenen Folgerungen, einen weiteren starken Hinweis darauf,

daß die Protonierungsreaktion für den Gesamtmechanismus (IV.3) geschwindigkeitsbestimmend ist.

Neben den kinetischen Schlußfolgerungen ist die Messung der Gleichgewichtskonstanten K_H für die Hydratation aus den Kernresonanzspektren möglich.

Das Flächenverhältnis von Protonenresonanz-Signalen ist gleich dem Konzentrationsverhältnis der zugehörigen Protonengruppen. Aus den Verhältnissen der Methyl-Signale (F_{Me}) von Hydrat und freiem Aldehyd bzw. aus dem Flächenverhältnis der entsprechenden Quadrupletts (F_{CHO}) ist somit die Hydratationskonstante direkt abzulesen. Es muß sein

$$K'_H = \frac{(F_{Me})_{Hyd}}{(F_{Me})_{Ald}} = \frac{(F_{CHO})_{Hyd}}{(F_{CHO})_{Ald}} = \frac{[CH_3CH(OH)_2]}{[CH_3CHO]}$$

Abb. 5 zeigt K'_H in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung. Wie aus ihr ersichtlich ist der Verlauf von K'_H mit der Aldehydkonzentration linear bis zu etwa 45 mol % Aldehyd, und in verdünnter Aldehyd-Lösung gilt

$$K'_H \approx K_H = \frac{[CH_3CH(OH)_2]}{[CH_3CHO][H_2O]} = 1.1\ M^{-1}.$$

Die Gleichgewichtskonstante für die Hemihydratbildung ist aus zwei Gründen nicht direkt aus den Spektren zu gewinnen:

1) Die Protonen im Hydrat und im Hemihydrat besitzen nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen,
2) die Konzentration des Hemihydrats ist klein gegen die des Hydrats.

Eine größenordnungsmäßige Abschätzung ist aber trotzdem aus den Beobachtungen zu erhalten.

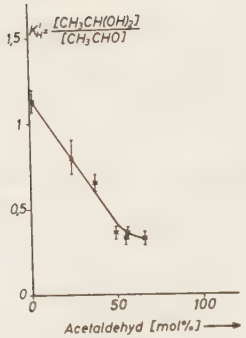

Abb. 5: Hydratationskonstante $K'_H = \frac{[CH_3CH(OH)_2]}{[CH_3CHO]}$ in Abhängigkeit vom Aldehydgehalt der Lösung.

Wie aus Abb. 6 hervorgeht, weichen die $\Delta\omega_{1/2}$-Kurven für Dublett und Quadruplett jeweils bei verschiedenen HCl-Konzentrationen von der Linearität ab, wobei dies bei der aus dem Dublett gewonnenen Kurve früher der Fall ist, als bei der entsprechenden aus dem Quadruplett. Diese Abweichung kann aus der Geschwindigkeitszunahme der Reaktion

$$A + C \rightleftharpoons D$$

mit erhöhter Säurekonzentration erklärt werden. Oberhalb des Knickpunktes in der $\Delta\omega_{1/2}$-Kurve ist die Auswertung unter der Annahme $1/\tau < |\omega_A - \omega_o|$ nicht mehr gerechtfertigt, da hier $1/\tau$ bereits vergleichbar wird mit der Verschiebungsdifferenz.

Diese Differenz ist für die Methyl-Signale $\Delta\omega \approx 3 \cdot 10^2$ sec^{-1} für die CHO-Signale $\Delta\omega \approx 1.5 \cdot 10^3$ sec^{-1}. An den Stellen, wo die

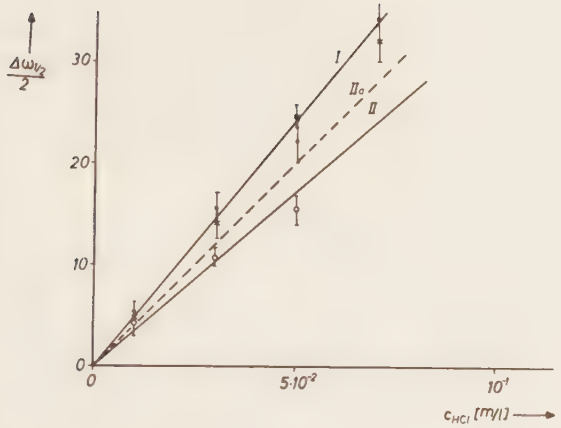

Abb. 6a: 5 Vol % Aldehyd.
I: Linienverbreiterung der Aldehydlinien
II: Linienverbreiterung des Hydrat-Dubletts
III: Aus II berechneter Anteil des Hemihydrats an der Linienverbreiterung

Kurven flacher werden, gilt also

$$\frac{1}{\tau} \approx 10^2 \text{ sec}^{-1} \text{ für die Methylprotonen,}$$

$$\frac{1}{\tau} \approx 10^3 \text{ sec}^{-1} \text{ für die CHO-Protonen.}$$

Daraus folgt wegen

$$\frac{p_D}{p_A} = \frac{\tau_D}{\tau_A}$$

und unter der Annahme $p_A \approx 1/2$

$$p_D \approx 0{,}05.$$

In künftigen Untersuchungen soll versucht werden, diese Größe genauer zu bestimmen. Dabei wäre

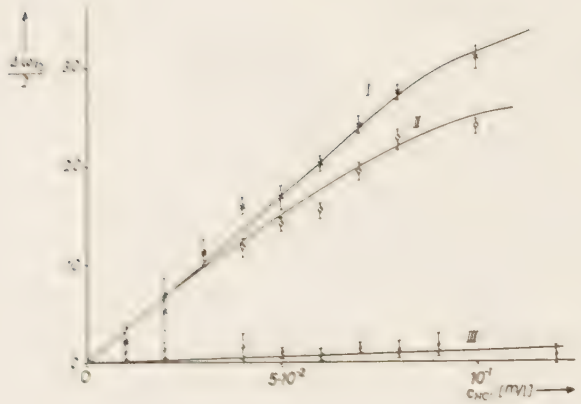

Abb. 6b: 80 Vol % Aldehyd.
I: Linienverbreiterung des Aldehyd-Quadrupletts
II: Linienverbreiterung des Aldehyd-Dubletts
III: Linienverbreiterung des Hydrat-Dubletts

1) an eine Messung bei erniedrigter Temperatur und strengem Ausschluß von katalytisch wirksamen Substanzen

und

2) an Messungen aus der Abweichung von der linearen Beziehung der Konstante K_g zu dem Aldehydgehalt (Abb. 5) zu denken.

Mit genaueren Kenntnissen über die Bildungskonstante des Hemihydrats besteht dann auch die Aussicht, Aussagen über die Hydrolyse des Hemihydrats

$$(CH_3CHCH)_2O + H_2O \rightleftarrows 2\ CH_3CH(OH)_2$$

machen zu können. Aus den bisherigen Messungen ist über diese Reaktion kein Aufschluß zu erhalten.

Mit Hilfe der Kernresonanzuntersuchungen ist es also gelungen, Einblick in einzelne Teilschritte des Gesamtmechanismus der Hydratation des Acetaldehyds zu gewinnen. Diese Ergebnisse stehen in gewissem Widerspruch zu den bisher gültigen Vorstellungen.

Die säure-katalysierte Hydratation des Acetaldehyds wurde von BELL und Mitarb. (14, 15) sowie von GRUEN und McTIGUE (16) untersucht. Dabei verwandte BELL zunächst eine dilatometrische, später die von BELL und CLUNIE (28) entwickelte Methode des thermischen Maximums. GRUEN und McTIGUE bedienten sich eines thermischen Verfahrens, das von WYATT (29) aus der BELLschen Methode weiterentwickelt wurde.

Von den Autoren wurde eine allgemeine Säure-Basen-Katalyse festgestellt und die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion sowie die einzelnen katalytischen Konstanten bestimmt:

$$k_{ges.} = k_o + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] + \Sigma k_i[X_i],$$

wobei der letzte Term die nicht speziell durch H^+- oder OH^--Ionen katalysierten Anteile berücksichtigt.

BELL und HIGGINSON (30) stellten für die säure-katalysierte Hydratation folgenden Mechanismus auf:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3CHO + H_2O + HB & \rightleftharpoons & CH_3CH(OH)(OH_2)^+ + B^- & & \\ \quad 1 & & \quad 2 & & \\ CH_3CH(OH)(OH_2)^+ + B^- & \rightleftharpoons & CH_3CH(OH)_2 + HB & & \\ \quad 2 & & \quad 3 & & \end{array} \qquad \text{(IV.8)}$$

Der Mechanismus (IV.8) wird bei BELL und DARWENT (14) näher diskutiert. Der Übergang von 1 nach 2 in (IV.8) wird als geschwindigkeitsbestimmend angesehen, und eine Reihe von Möglichkeiten,

diesen als geschwindigkeitsbestimmend angenommenen Schritt in bimolekulare Teilschritte zu zerlegen, wird verworfen. U.a. diskutieren die Autoren die primäre Protonierung des Aldehyds und nachfolgenden Wassereintritt:

$$\begin{aligned} CH_3CHO + HB &\rightleftharpoons CH_3CHOH^+ + B^- \\ CH_3CHOH^+ + H_2O &\rightleftharpoons CH_3CH(OH)(OH_2)^+ \end{aligned} \qquad \text{(IV.9)}$$

(Reaktion c) und d) aus Zitat 14).

Daß jedoch der erste Teilschritt von (IV.9) als geschwindigkeitsbestimmende Reaktion auf jeden Fall ausscheidet, begründen die Autoren damit, daß es sich um eine "gewöhnliche Säure-Basen-Reaktion mit Protonenübergang an ein Sauerstoffatom" handelt, die "als sehr schneller Prozeß bekannt ist". Die gleiche Begründung wird von BELL, RAND und WYNNE-JONES (15) den Ausführungen GIBERTs (31), der ebenfalls die Protonierung als Primärschritt fordert, entgegengehalten.

Unter dieser Argumentation bleibt es unmöglich, den Mechanismus (IV.8) sowie den entsprechenden für die Basen-Katalyse in bimolekulare Teilschritte aufzulösen. Eine genauere Vorstellung des termolekularen transition-state geben BELL und DARWENT (14).

Da die thermischen Verfahren stets nur erlauben, die Summe der Hin- und Rückreaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu bestimmen, ist zur getrennten Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten $\vec{k_H}$ und $\overleftarrow{k_H}$ noch die Kenntnis der Hydratationskonstante K_H nötig:

$$CH_3CHO + H_3O^+ \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftharpoons}} CH_3CH(OH)_2 + H^+$$

$$\text{mit } k_{H^+} = \vec{k_H} + \overleftarrow{k_H},$$

woraus sich wegen

$$K_H = \frac{\overrightarrow{k_H}}{\overleftarrow{k_H}}$$

ergibt

$$\overrightarrow{k_H} = \frac{K_H \, k_{H^+}}{(K_H + 1)} \qquad \text{(IV.10)}$$

Der in den Gleichungen (IV.9) und (IV.10) ausgedrückte Sachverhalt wurde bei der Auswertung, die BELL, RAND und WYNNE-JONES durchführten (15), nicht berücksichtigt. Offenbar haben die Autoren das zunächst nur für irreversibel verlaufende Reaktionen abgeleitete Auswertungsverfahren (28) direkt auf die Ergebnisse der Aldehydhydratbildung übertragen.

BELL bestimmte $k_{H^+} = 930\ M^{-1}\ sec^{-1}$ (15). Nach BELL und McDOUGALL (11) gilt ferner $K_H = 1.5$, so daß wegen Gleichung (IV.10) mit diesen Werten für die säure-katalytische Konstante der Hydratation folgt

$$\overrightarrow{k_H} = 560\ M^{-1}\ sec^{-1}.$$

Mit der aus Kernresonanzmessungen bestimmten Gleichgewichtskonstanten $K_H = 1.1$ berechnet man aus BELLs Messungen

$$\overrightarrow{k_H} = 490\ M^{-1}\ sec^{-1}.$$

Dieser Wert steht also in vollkommener Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

Die von BELL und Mitarbeitern entwickelten Vorstellungen über den Hydratationsmechanismus haben weithin Eingang in die Literatur gefunden (32) und sind kaum je in Frage gestellt worden. Dabei kommt dem Mechanismus nicht allein für den Spezial-

fall der Hydratation von Acetaldehyd oder auch nur von Aldehyden im allgemeinen Bedeutung zu, er sollte vielmehr die wesentlichen Grundzüge sämtlicher säure-katalysierter Additionen an CO-Doppelbindungen wiedergeben (Hydratation von Ketonen, Hemiacetal- und Acetalbildung, Mutarotation der Glucose, Semicarbazonbildung u.a.). Es sei künftigen Untersuchungen vorbehalten zu entscheiden, wie weit der in der vorliegenden Arbeit aufgezeigte Weg auch in diesen Fällen wirksam wird.

Anhang

Kinetische Auswertung von Kernresonanzspektren bei mehr als zwei Reaktionspartnern

Die kinetische Auswertung von Kernresonanzspektren für Reaktionen vom Typ

1) $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$

oder 2) $A + C \rightleftharpoons D$

erfordert gegenüber dem im ersten Kapitel besprochenen einfachen Fall

$$A \rightleftharpoons B$$

erweiterte Ansätze der BLOCHschen Gleichungen.

Fall 1)

Wieder werden, entsprechend (I.9), die BLOCHschen Gleichungen für die komplexe Funktion

$$G = u + iv$$

unter Berücksichtigung kinetischer Terme angesetzt:
($\frac{dG_i}{dt} = 0$ sei wiederum vorausgesetzt)

$$\begin{aligned}
\alpha_A G_A &= -i\omega_1 M_o\, p_A + \frac{G_B}{\tau_{BA}} - \frac{G_A}{\tau_A} \\
\alpha_B G_B &= -i\omega_1 M_o\, p_B + \frac{G_A}{\tau_A} - \frac{G_C}{\tau_C} - \frac{G_B}{\tau_B} \qquad \text{(A.1)} \\
\alpha_C G_C &= -i\omega_1 M_o\, p_C + \frac{G_B}{\tau_{BC}} - \frac{G_C}{\tau_C}
\end{aligned}$$

Die G_i, α_i, p_i haben die gleiche Bedeutung wie im Kapitel I, τ_A und τ_C sind die Lebensdauern im Zustand A bzw. C, während

für τ_B gilt

$$\tau_B = \frac{\tau_{BA}\,\tau_{BC}}{\tau_{BA} + \tau_{BC}} .$$

Hierbei ist unter $1/\tau_{BA}$ die Übergangswahrscheinlichkeit von B nach A, unter $1/\tau_{BC}$ diejenige für den Übergang von B nach C zu verstehen. Löst man nun das Gleichungssystem (A.1) nach den G_i und bildet

$$G = G_A + G_B + G_C,$$

so beschreibt G das gesamte aus A, B, C erhaltene Spektrum. Der Imaginärteil von G liefert die Formfunktion der Absorptionssignale:

$$G = i\,\frac{\omega_1 M_o(p_A\beta_A + p_B\beta_B + p_C\beta_C)}{(\alpha_A\tau_A+1)(\alpha_B\tau_B+1)(\alpha_C\tau_C+1) - \frac{\tau_B}{\tau_{BC}}(\alpha_A\tau_A+1) - \frac{\tau_B}{\tau_{BA}}(\alpha_C\tau_C+1)} \qquad (A.2)$$

mit

$$\beta_A = \tau_A(\alpha_B\tau_B+1)(\alpha_C\tau_C+1) + \tau_B(\alpha_C\tau_C+1) - \frac{\tau_B}{\tau_{BC}}(\tau_A-\tau_C)$$

$$\beta_B = \tau_B(\alpha_A\tau_A+1)(\alpha_C\tau_C+1) + \frac{\tau_A}{\tau_{BA}}(\alpha_C\tau_C+1) + \frac{\tau_C}{\tau_{BC}}(\alpha_A\tau_A+1)$$

$$\beta_C = \tau_C(\alpha_A\tau_A+1)(\alpha_B\tau_B+1) + \tau_B(\alpha_A\tau_A+1) - \frac{\tau_B}{\tau_{BA}}(\tau_C-\tau_A)$$

Wird die Berechnung von G nun unter der Annahme weitergeführt, daß B nur als transition-state auftritt, d.h. p_B und τ_B sehr klein sind, so können die zu erwartenden Resonanz-Signale an der Stelle $\omega = \omega_A$ und $\omega = \omega_C$ in einfacher Weise erhalten werden.

Da weiter bereits festgestellt ist, daß mit zunehmender

Reaktionsgeschwindigkeit das A-Signal breiter wird, muß nur der Fall

$$1/\tau_A < |\omega_A - \omega_C| \qquad \text{und} \qquad 1/\tau_C < |\omega_A - \omega_C|$$

betrachtet werden, ferner sei zunächst $1/T_2 = 0$ gesetzt. Unter diesen Voraussetzungen gilt für die Linienformfunktionen

$$v_A = \frac{p_A \tau_A \frac{\tau_{BC}}{\tau_B}}{1 + \left(\tau_A \frac{\tau_{BC}}{\tau_B}\right)^2 (\omega_A - \omega)^2} \qquad \text{(A.3a)}$$

und

$$v_C = \frac{p_C \tau_C \frac{\tau_{BA}}{\tau_B}}{1 + \left(\tau_C \frac{\tau_{BC}}{\tau_B}\right)^2 (\omega_C - \omega)^2} \qquad \text{(A.3b)}$$

Die Gleichungen (A.3) stellen LORENTZ-Kurven mit den Schwerpunkten bei $\omega = \omega_A$ bzw. $\omega = \omega_C$ entsprechend (I.11) dar.

Hier gilt wegen (I.12) und unter Berücksichtigung eines $1/T_2 \neq 0$

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_{AC}} \qquad \text{(A.4)}$$

und

$$\frac{1}{T_C} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_{CA}} \qquad \text{(A.5)}$$

mit $\tau_{AC} = \tau_A \frac{\tau_{BC}}{\tau_B}$ und $\tau_{CA} = \tau_C \frac{\tau_{BA}}{\tau_B}$

und für die Linienbreiten

$$(\Delta\omega_{1/2})_A = \frac{2}{T_A} = 2\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_{AC}}\right), \quad (\Delta\omega_{1/2})_C = \frac{2}{T_C} = 2\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_{CA}}\right)$$

In den Ausdrücken (A.5) tritt also der Übergangszustand B nur noch in einem Korrekturfaktor zu den Lebensdauern τ_A bzw. τ_C auf. D.h. das Reaktionssystem

$$A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$$

kann unter der Voraussetzung, daß B den Übergangszustand darstellt, bezüglich des Kernresonanzspektrums so betrachtet werden, als ob die Spezies A und C direkt ineinander übergehen, und zwar mit den Wahrscheinlichkeiten $1/\tau_{AC}$ bzw. $1/\tau_{CA}$ nach (A.5). Diese Größen $1/\tau$ geben nun nach (I.7) den Wert der Geschwindigkeitskonstanten für die Gesamtreaktion zwischen A und C an. Da es sich für diese Gesamtreaktion in der hier gewählten Schreibweise um eine pseudo-monomolekulare Reaktion handelt, gilt einfach

$$1/\tau_{AC} = \vec{k} \qquad \text{und} \qquad 1/\tau_{CA} = \overleftarrow{k} \tag{A.6}$$

wobei gilt

$$\vec{k} = \frac{k_{AB}\, k_{BC}}{k_{BA} + k_{BC}} \qquad \text{und} \qquad \overleftarrow{k} = \frac{k_{CB}\, k_{BA}}{k_{BC} + k_{BA}} \tag{A.7}$$

Fall 2)

Die Reaktion sei von der Art

$$A + C \rightleftharpoons D.$$

In diesem Fall gilt der dem System (A.1) entsprechende Ansatz für die BLOCHschen Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\alpha_A G_A &= -i\omega_1 M_o\, p_A - \frac{G_A}{\tau_A} + \frac{G_D}{\tau_D} \\
\alpha_C G_C &= -i\omega_1 M_o\, p_C - \frac{G_C}{\tau_C} + \frac{G_D}{\tau_D} \\
\alpha_D G_D &= -i\omega_1 M_o\, p_D + \frac{G_A}{\tau_A} + \frac{G_C}{\tau_C} - \frac{G_D}{\tau_D}
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Die Lösung für

$$G = G_A + G_C + G_D$$

ist

$$G = i\,\frac{\omega_1 M_o(p_A\beta_A + p_C\beta_C + p_D\beta_D)}{(\alpha_A\tau_A+1)(\alpha_C\tau_C+1)(\alpha_D\tau_D+1) - (\alpha_A\tau_A+1) - (\alpha_C\tau_C+1)} \qquad (A.9)$$

mit

$$\beta_A = \tau_A(\alpha_C\tau_C+1)(\alpha_D\tau_D+1) + \tau_D(\alpha_C\tau_C+1) - (\tau_A-\tau_C)$$

$$\beta_C = \tau_C(\alpha_A\tau_A+1)(\alpha_D\tau_D+1) + \tau_D(\alpha_A\tau_A+1) + (\tau_A-\tau_C)$$

$$\beta_D = \tau_D(\alpha_A\tau_A+1)(\alpha_C\tau_C+1) + \tau_A(\alpha_C\tau_C+1) + \tau_C(\alpha_A\tau_A+1)$$

In dem in Kapitel IV diskutierten Mechanismus steht der Reaktant D für das Hemihydrat $(CH_3CHOH)_2O$. Bezüglich dieses Hemihydrats ist wegen des ähnlichen Bindungscharakters anzunehmen, daß die chemischen Verschiebungen seiner Methyl- bzw. Aldehydprotonen denjenigen der analogen Gruppen des Monohydrats sehr ähnlich sind (33). D.h. es muß gelten:

$$|\omega_D - \omega_C| \ll |\omega_A - \omega_C|$$

Weiter darf angenommen werden, daß mit

$$\frac{1}{\tau_A} < |\omega_A - \omega_C| \quad \text{auch} \quad \frac{1}{\tau_D} < |\omega_A - \omega_D| \approx |\omega_A - \omega_C|$$

gilt, während gleichzeitig

$$\frac{1}{\tau_C} \gg |\omega_D - \omega_C| \text{ ist.}$$

Unter diesen Voraussetzungen tritt bei $\omega = \omega_A$ ein durch $1/\tau_A$ verbreitertes Signal auf, während die Signale für C und D zu einer scharfen Linie vereinigt sind:

$$\nu_{CD} = \frac{T_2(p_C + p_D)}{1 + T_2^{\,2}(\omega_{CD}-\omega)^2} \qquad (A.10)$$

Die in A.10) auftretende Frequenz ω_{CD} stellt die nach Maßgabe der Molenbrüche

$$p'_C = \frac{\tau_C}{\tau_C + \tau_D} \qquad \text{und} \qquad p'_D = \frac{\tau_D}{\tau_C + \tau_D}$$

aus ω_C und ω_D gemittelte Resonanzfrequenz dar:

$$\omega_{CD} = p'_C \, \omega_C + p'_D \, \omega_D \, .$$

Bevor die zu Fall 1) und 2) angestellten Berechnungen nun aber auf das zur Untersuchung stehende Problem angewandt werden können, muß zunächst noch geklärt werden, wie sich Verbreiterungen auf Multipletts auswirken, da in den vorhergehenden Berechnungen an den Stellen A, B, C und D stets einfache LORENTZ-Kurven vorausgesetzt waren.

Kernresonanzsignale werden durch die über die Elektronenhülle übertragene Wechselwirkung mit dem Kernspin benachbarter Gruppen zu Multipletts aufgespalten. Wird nun an einem solchen Multiplett eine kinetische Verbreiterung beobachtet, so gibt es grundsätzlich drei verschiedene mögliche Ursachen für diese Verbreiterung:

a) Das betrachtete Proton selbst, dessen Signal bei langsamer Reaktion aufgespalten ist, unterliegt einer chemischen Reaktion und wird ausgetauscht.

b) Der Nachbar, der bei langsamer Reaktion die Aufspaltung bewirkt, nimmt an einer chemischen Reaktion teil.

c) Keiner der beiden aufgespaltenen Partner ist direkt an der Reaktion beteiligt, vielmehr bleibt die Spin-Kopplung erhalten, während sich nur die chemische Verschiebung beider Nachbarn durch die Reaktion ändert. D.h. während der che-

mischen Reaktion wird zwar der Bindungszustand des Moleküls geändert, die Protonenkonfiguration in sich bleibt aber erhalten.

Da im Falle des Acetaldehyds die C-H-Bindungen nicht angetastet werden, kommt also für die Verbreiterungen nur Fall c) in Betracht.

Der Fall, daß unter Einfluß kinetischer Vorgänge ein Multiplett nach c) verbreitert auftritt, d.h. ohne Umorientierung der Spins, ist bisher in der Literatur noch nicht behandelt worden, so daß ein eigenes Auswertungsverfahren angewandt werden mußte.

Dazu geht man von der Annahme aus, daß sich jede einzelne der Linien der Multipletts in Abhängigkeit von der Lebensdauer des Moleküls so verbreitert, wie im einfachen Fall eine Einzellinie. Damit stellt dann das resultierende verbreiterte Signal die Summe der verbreiterten Multiplettlinien dar, die jede für sich allein durch eine LORENTZ-Kurve beschrieben werden.

Für die Verbreiterung eines Dubletts sind also zwei verbreiterte LORENTZ-Kurven gleicher Intensität zu überlagern, während ein Quadruplett, dessen einzelne Linien im Intensitätsverhältnis 1:3:3:1 zueinander stehen, aus vier LOENTZ-Kurven dieses Intensitätsverhältnisses zu addieren ist.

Diese Addition wurde auf graphischem Wege durchgeführt. Aus den graphisch addierten Signalen wurde jeweils die Gesamtlinienbreite B bei halber Signalhöhe ermittelt und die Differenz dieser Breite und des Aufspaltungsabstandes J des Multipletts auf J bezogen. Die so gewonnene Größe $\frac{B-J}{J}$ wird auf-

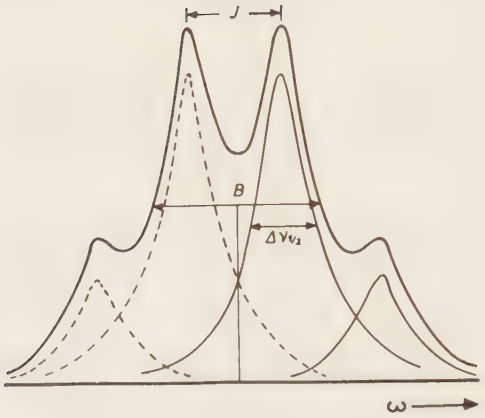

Abb. 7: Addition von vier verbreiterten LORENTZ-Kurven im Verhältnis 1:3:3:1.

getragen gegen $\frac{\Delta\nu_{1/2}}{J}$, die Halbwertslinienbreite (gemessen in Hz), die ebenfalls auf J reduziert ist (Abb. 8).

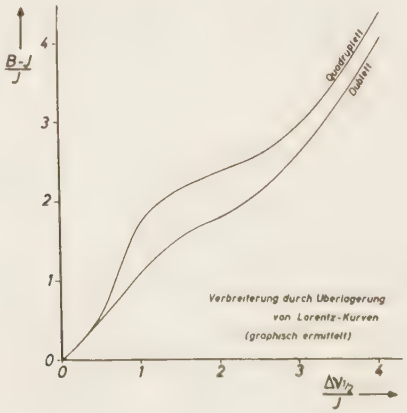

Abb. 8: $\frac{B-J}{J}$ in Abhängigkeit von $\frac{\Delta\nu_{1/2}}{J}$ für Dublett (1:1) und Quadruplett (1:3:3:1).

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit werden einige allgemeine Gesichtspunkte zur Hydratation von Carbonylverbindungen aufgezeigt.

Ferner wird eine Einführung gegeben in die von McCONNELL ausgearbeitete Theorie der kinetischen Verbreiterung von Kernresonanz-Signalen.

Im weiteren wird über kinetische Untersuchungen der säurekatalysierten Hydratation von Acetaldehyd berichtet. Diese Messungen wurden aus Kernresonanz-Spektren von Acetaldehyd in wäßriger HCl-Lösung gewonnen.

In verdünnter Aldehydlösung führt die beobachtete Reaktion im wesentlichen zum Monohydrat des Aldehyds $CH_3CH(OH)_2$, in Lösungen höheren Aldehydgehalts tritt die Bildung des Hemihydrats $(CH_3CHOH)_2O$ zunehmend in Erscheinung. Beide Reaktionen verlaufen über denselben primären Teilschritt, nämlich die Protonierung des Aldehyds.

Diese Protonierungsreaktion ist weitgehend geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtmechanismus. Man erhält für die Geschwindigkeitskonstante der Protonierung den Wert

$$k = 480\ M^{-1}\ sec^{-1}.$$

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem von BELL aufgestellten Mechanismus der säure-katalysierten Aldehyd-Hydratation. Von BELL wird die eigentliche Wassereinlagerung als geschwindigkeitsbestimmend angesehen.

Neben den kinetischen Daten wurde aus den Kernresonanz-Spektren die Gleichgewichtskonstante

$$K'_H = \frac{[CH_3CH(OH)_2]}{[CH_3CHO]}$$

für die Hydratation in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösungen ermittelt. In verdünnter Aldehyd-Lösung ist

$$K_H = 1.1,$$

in Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten.

Außer den Untersuchungen mit der Kernresonanz-Methode wurde die HAMMETT-Funktion H_o für 10^{-2}n HCl in Acetaldehyd-Wasser-Mischungen mit Aldehydgehalten zwischen 0 und etwa 90 mol % bestimmt. Diese Messungen erfolgten absorptionsspektroskopisch. Als HAMMETT-Indikator wurde 4-Dimethylazobenzol verwendet, dessen Absorption bei λ = 510 mμ beobachtet wurde.

Im Anhang wird die von McCONNELL entwickelte Theorie der kinetischen Verbreiterung von Kernresonanz-Signalen erweitert. Es werden Berechnungen für Reaktionen vom Typ

1) $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$

und

2) $A + C \rightleftharpoons D$

angestellt.

Zu 1): Wird B als Intermediärprodukt kleiner Konzentration vorausgesetzt und zwischen A und C eine hinreichend große chemische Verschiebung angenommen, so treten an den Resonanzstellen von A bzw. C verbreiterte Signale auf.

Zu 2): Die Berechnungen wurden für den Fall durchgeführt, daß die Spezies C und D durch eine kleine chemische Verschiebung voneinander getrennt sind, beide jedoch gegen A eine große Verschiebung haben. Unter diesen Voraussetzun-

gen ist an der Resonanzstelle von A ein verbreitertes Signal zu erwarten, während die Spezies C und D in einer Resonanzlinie zusammen auftreten. Die Lage dieses Signals ist nach Maßgabe der relativen Protonenbrüche von C und D aus den Verschiebungen von C und D gemittelt.

Die Verbreiterung der Aldehyd-Multipletts beruht auf der Veränderung der chemischen Verschiebung bei der Reaktion, nicht aber auf einer reaktionsbedingten Spin-Umorientierung von Protonen, die mit Nachbarprotonen in Spin-Spin-Wechselwirkung stehen.

Nur letzterer Fall ist in der Literatur bisher behandelt worden, und in der vorliegenden Arbeit wird für die Multiplettverbreiterung ohne Spin-Umorientierung ein graphisches Auswertungsverfahren entwickelt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern über die Daten zur speziellen H_3O^+-Katalyse der Aldehyd-Hydratation hinaus Anhaltspunkte für Vorstellungen über den Mechanismus verwandter Reaktionen wie Hemiacetal- und Acetalbildung und Mutarotation der Glucose. Künftigen Messungen soll es vorbehalten sein, vor allem die Säure-Katalyse durch nur wenig schwächere Säuren als H_3O^+ zu untersuchen.

Literatur

1) J. KOUTECKY and R. BRDICKA, Coll. Czech. Chem. Comm. 12, 337 (1947).
L. GIERST and A. JULIARD, J. Phys. Chem. 57, 701 (1953).
P. DELAHAY, Disc. Faraday Soc. 17, 205 (1954).
H. GERISCHER, Z. phys. Chem. N.F. 2, 79 (1954).

2) A. WELLER, Z. Elektrochem. 56, 662 (1954).
A. WELLER, Z. phys. Chem., N.F. 3, 238 (1955).

3) G. PORTER, Z. Elektrochem. 57, 103 (1953).
(s. dort weitere Literatur).

4) M. EIGEN und L. de MAEYER in A. WEISSBERGER: Technique of Organic Chemistry, Bd. VIII, Teil II, Seite 895.

5) H.S. GUTOWSKY, D.W. McCALL and C.P. SLICHTER, J. Chem. Phys. 21, 279 (1953).

6) H. HARTRIDGE and F.J.W. ROUGHTON, Proc. Royal Soc. A 104, 376 (1923).

7) F.BLOCH, Phys. Rev. 70, 460 (1946).
" " " 93, 944 (1954).
" " " 94, 496 (1954).
" " " 102, 104 (1956).

8) H.M. McCONNELL, J. Chem. Phys. 27, 226 (1957).

9) J.H. HIBBEN, J. Am. Chem. Soc. 53, 2418 (1931).

10) R.E. RICHARDS and E.D. BISHOP, Trans. Faraday Soc. 55, 1070 (1959).

11) R.P. BELL and A.O. McDOUGALL, Trans. Faraday Soc. 56, 1281 (1960).

12) L.C. GRUEN and P.T. McTIGUE, J. Chem. Soc. 1963, 5217.

13) KONDO and NITTA, X-Sen Kondankai 6, 53 (1950).

14) R.P. BELL and B. de B. DARWENT, Trans. Faraday Soc. 46, 34 (1950).

15) R.P. BELL, M.H. RAND and K.M.A. WYNNE-JONES, Trans. Faraday Soc. 52, 1093 (1956).

16) L.C. GRUEN and P.T. McTIGUE, J. Chem. Soc. 1963, 5224.

17) H. STREHLOW, Z. Elektrochem. 66, 392 (1962).

18) M. EIGEN, K. KUSTIN und H. STREHLOW, Z. phys. Chem. N.F. 31, 140 (1962).

19) M. BECKER, Ber. Bunsen Ges. 68, 663 (1964).

20) H. NATTERER, Monath. 3, 449 (1889).

21) J.F. WALKER, Formaldehyde, New York 1953.

22) I. LAUDER, Trans. Faraday Soc. 44, 729 (1948).

23) I.I. BEZMAN and F.H. VERHOEK, J. Am. Chem. Soc. 67, 1330 (1945).

24) N.C. DENO and M.J. WISOTZKY, J. Am. Chem. Soc. 85, 1735 (1963).

25) M. EIGEN, Angew. Chemie 75, 489 (1963).

26) M. EIGEN, W. KRUSE, G. MAASS und L. de MAEYER, Progress in Reaction Kinetics, Vol. 2, 287 (1964).

27) H.J. CAMPBELL and J.T. EDWARD, Canad. J. Chem. 38, 2109 (1960).

28) R.P. BELL and J.C. CLUNIE, Proc. Royal Soc. A 212, 16 (1952).

29) P.A.H. WYATT, J. Chem. Soc. 1960, 2299.

30) R.P. BELL and W.C.E. HIGGINSON, Proc. Royal Soc. A 197, 33 (1949).

31) R. GIBERT, J. chim. Phys. 51, 372 (1954).

32) E.S. GOULD, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, New York 1962.

33) J.N. SHOOLERY, Technical Information Bulletin, Varian Ass., Palo Alto, Calif. 2, No. 3 (1959).

Lebenslauf

Am 9. Januar 1936 wurde ich, Marie-Luise, Charlotte AHRENS, geb. FORCHE, als älteste Tochter des Geologen Dr. Fritz FORCHE und seiner Ehefrau Charlotte, geb. STRUVE, in Hannover geboren.

Vom Herbst 1942 bis Herbst 1944 wurde ich privat unterrichtet. Nach der Flucht aus Budapest/Ungarn im September 1944 besuchte ich zunächst die Volksschule in Trittau, Bez. Hamburg, und anschließend die Volksschule in Lachendorf, Krs. Celle.

Von Ostern 1946 an besuchte ich die Kaiserin-Auguste-Viktoria-Schule in Celle und legte dort zu Ostern 1955 die Reifeprüfung des sprachlichen Zuges ab.

Mit Beginn des Sommer-Semesters 1955 nahm ich das Studium der Physik an der Georg-August-Universität in Göttingen auf. Hier legte ich im Winter-Semester 1958/59 die Diplom-Vorprüfung ab. Nach Fertigstellung einer Diplomarbeit über reaktionskinetische Untersuchungen mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz-Methode, die ich unter Leitung von Professor Dr. H. STREHLOW im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen, durchführte, bestand ich im November 1961 die Diplom-Hauptprüfung für Physiker.

Während meines Studiums hörte ich Vorlesungen bei den Professoren: BROCKMANN, DEURING, FLAMMERSFELD, GLEMSER, HILSCH, HUND, JOST, LÜDERS, LYRA, MEYER, REIDEMEISTER, STREHLOW und C. WAGNER.

Die vorliegende Arbeit wurde im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen, unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW durchgeführt.